Journal of Water and Soil
Vol. 34, No. 6, Jan.-Feb. 2021, p. 1231-1242

نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۴، شماره ۶، بهمن – اسفند ۱۳۹۹، ص. ۱۲۴۲-۱۲۳۱

مقاله پژوهشی

تأثیر نانوذرات مگنتیت و برخی از ترکیبات حاوی آهن بر فراهمی آرسنیک، آهن، روی و مس خاک

شهربانو حسنی[1]- محمد باباکبری ساری[2]*- محمودرضا نیستانی[3]- محمدامیر دلاور[4]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۱۱
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۹/۲۲

چکیده

تثبیت شیمیایی آرسنیک با استفاده از جاذب‌های مختلف، یکی از روش‌های جدید پالایش آرسنیک خاک است. پژوهش حاضر با هدف بررسی کارایی نانوذرات مگنتیت، سولفات آهن، فروسیلیس، فروسیلیس‌منیزیم و خاک آهن در کاهش تحرک آرسنیک در خاک‌های آلوده انجام شد. یک آزمایش فاکتوریل با دو فاکتور نوع اصلاح‌کننده (نانوذرات مگنتیت، فروسیلیس، فروسیلیس‌منیزیم، خاک آهن گل گهر، خاک آهن اسفوردی و سولفات آهن) و مقدار اصلاح‌کننده در چهار سطح (صفر، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ درصد آهن)، در یک خاک آلوده به آرسنیک (۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. پس از گذشت یک ماه، غلظت آرسنیک، آهن، روی و مس فراهم خاک با استفاده از اسید کلریدیک ۰/۱ مولار استخراج و با دستگاه جذب اتمی و ICP اندازه‌گیری شد. سطح ۰/۳ درصد اصلاح‌کننده بیشترین کاهش غلظت آرسنیک فراهم خاک را نشان داد. کمترین غلظت آرسنیک قابل‌جذب در خاک مربوط به مقدار ۰/۳ درصد آهن نانوذرات مگنتیت و بیشترین آن مربوط به تیمار شاهد بود. افزایش اصلاح‌کننده‌ها باعث افزایش غلظت آهن و روی خاک شد، بیشترین غلظت آهن و روی در تیمار ۰/۳ درصد فروسیلیس، خاک آهن گل گهر و اسفوردی مشاهده شد. کاربرد نانوذرات مگنتیت آرسنیک قابل استخراج با اسید کلریدریک ۰/۱ مولار را بیشتر از سایر جاذب‌ها کاهش داد و در بین اصلاح‌کننده‌های مورد استفاده، نانوذرات مگنتیت کارایی بیشتری در تثبیت شیمیایی آرسنیک خاک نشان داد. سایر اصلاح‌کننده‌ها نیز توانستند بخشی از آرسنیک خاک را تثبیت کنند و با توجه به فراهمی و قیمت مناسب، امکان استفاده از اصلاح‌کننده‌های حاوی آهن در اراضی آلوده به آرسنیک پیشنهاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: اسفوردی، تثبیت شیمیایی، سولفات آهن، فلزات سنگین، گل گهر

مقدمه

آرسنیک یک شبه‌فلز[5] بسیار سمی و سرطان‌زا برای انسان، گیاهان و حیوانات است که در بسیاری از نقاط جهان مشکلات زیست‌محیطی و بهداشتی زیادی را به وجود آورده است (۳) و به‌طور طبیعی و بر اثر فرآیندهایی مانند هوادیدگی، فعالیت‌های آتشفشانی و انسانی در مقادیر مختلف در محیط‌زیست وجود دارد. از نظر مقدار بیستمین عنصر پوسته جامد زمین بوده و در بیش از ۲۴۵ کانی و در گستره‌ای وسیع و غلظت‌های مختلف در سنگ‌های معدنی از جمله سولفیدها و همراه با مس، نیکل، سرب، کبالت و سایر فلزات مشاهده شده است (۱۸). خاک‌هایی با آرسنیک کل بیش از ۱۰ (۲) و در برخی منابع تا ۱۳۰ میلی‌گرم در کیلوگرم (۲۲) آلوده به شمار می‌روند. بسیاری از مناطق دنیا از جمله اروپا، استرالیا، چین، هند، بنگلادش، تایوان، آرژانتین و مکزیک دارای آب، خاک و گیاه آلوده به آرسنیک است. به دلیل تمایل جذب آرسنیک با اکسیژن، آرسنیک معمولاً در اشکال اکسی‌آنیون در خاک یافت می‌شود (۲۱). آرسنیک با برقراری پیوندهای مختلف فیزیکی و شیمیایی با اجزاء مختلف خاک، میان آن‌ها توزیع شده است و چگونگی توزیع آن در این اجزاء، تعیین‌کننده تحرک، زیست‌فراهمی و سمیت این عنصر است. شکل‌های آرسنیک در خاک شامل محلول، تبادلی، به‌صورت اختصاصی جذب شده در سطح ذرات خاک، متصل به اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف،

۱، ۲ و ۴- به‌ترتیب دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، استادیار و دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
(*- نویسنده مسئول: Email: babaakbari@znu.ac.ir)
۳- دانشجوی دکتری گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

DOI: 10.22067/jsw.2020.14866.0
5- Metalloid

متصل به اکسیدهای آهن و آلومینیوم بلورین و اجزای باقی مانده است. اجزاء محلول و تبادلی، شکل فراهم یا متحرک و قابل‌دسترس آرسنیک خاک هستند (۳۴). یافتن اصلاح‌کننده مناسب و اختصاصی برای کاهش تحرک و زیست‌فراهمی آرسنیک خاک، از جمله چالش هایی است که پژوهشگران محیط‌زیست با آن مواجه هستند.

تکنیک‌های مختلفی برای پالایش آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است و توانسته‌اند آلودگی محیط به آرسنیک را کاهش داده یا حذف نمایند به‌طورکلی روش‌های پالایش خاک‌های آلوده بر یکی از دو اصل خارج نمودن آلاینده از خاک (استخراج) و یا غیر متحرک‌سازی آلاینده استوارند. روش‌های غیر متحرک‌سازی شامل جامدسازی[1] یا تثبیت[2] است. روش تثبیت شیمیایی بر مبنای کاهش تحرک و فراهمی فلزات سمی توسط افزودنی‌های مختلف، استوار است، بدین‌صورت که غلظت اجزاء متحرک فلزات سمی در خاک، با اتصال آن‌ها به اصلاح‌کننده کاهش می‌یابد. روش تثبیت به دلیل سادگی، سرعت، هزینه کم و مؤثر بودن در حذف فلزات سنگین بیشتر مورد توجه پژوهشگران آب‌وخاک قرار گرفته است (۲۶ و ۸). در واقع جذب سطحی یکی از مهم‌ترین فرآیند اساسی و مؤثر در تجمع و تثبیت عناصر سنگین خاک است.

ترکیبات حاوی آهن مانند نانواکسیدها و هیدروکسیدهای آهن از جمله موادی هستند که طی سال‌های اخیر به‌عنوان ماده اولیه در جهت تیمار و پاک‌سازی آب‌وخاک آلوده به فلزات سنگین استفاده شده‌اند (۱۷). این اکسیدها و هیدروکسیدها در مقیاس نانو به دلیل داشتن سطح ویژه بیش‌تر، سینتیک جذب سریع‌تر و قابلیت انتقال بیش‌تر به اعماق، نسبت به ذرات با مقیاس میکرو، ۵ تا ۱۰ برابر آرسنیک بیشتریرا جذب می‌کنند (۳۵) و پتانسیل بیش‌تری برای غیر متحرک‌سازی آن دارند. قابلیت نانوذرات آهن و نانواکسیدهای آهن در جذب آرسنیک در چندین مطالعه که به‌صورت پیمانه‌ای و ستونی انجام شدند ثابت شده است (۳۶ و ۳۱). هارتلی و همکاران (۱۲) با استفاده از آزمایش‌های ستونی تأثیر افزودن یک درصد وزنی آهک، گوتیت و سولفات آهن (III) و (II) را بر تثبیت و کاهش تحرک آرسنیک در چند خاک آلوده بررسی نموده و گزارش کردند که ترکیبات حاوی آهن، به‌ویژه آهن سه ظرفیتی، به‌خوبی غلظت آرسنیک در زه‌آب خروجی از ستون‌های خاک را کاهش داد، به‌طوری‌که میزان کاهش غلظت آرسنیک در زه‌آب خروجی با افزودن سولفات آهن (II) و (III) و گوتیت به ترتیب ۸۷، ۹۲ و ۵۶ درصد بود درحالی‌که آهک فقط ۱۷ درصد غلظت آرسنیک را کاهش داد (۱۲).

مرتزی[3] و همکاران (۲۳) در بررسی تثبیت آرسنیک در خاک بیان کردند جذب آرسنیت و آرسنات روی هیدروکسیدهای آهن به pH خاک بستگی داشت و بیش‌ترین جذب در pH بین ۶–۴ بود، به طوری‌که در پ‌هاش کمتر از ZPC، اکسیدهای آهن داری بار مثبت بوده (ZPC مگنتیت ۶/۵، گواتیت ۶/۸، هماتیت ۶/۷) و جاذب مناسبی برای آنیون‌ها به‌شمار می‌آیند. سطح کانی‌ها در شرایط اسیدی تمایل زیادی برای جذب آرسنات به‌صورت $H_2AsO_4^-$ و $HAso_4^{2-}$ داشت (۲۳). لین[4] و همکاران (۱۶) اظهار نمودند اکسید آهن به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان اصلاح‌کننده در خاک‌های آلوده به آرسنیک مورد استفاده قرار گرفته است. حذف آرسنات در دو خاک هوازده حاوی ضایعات معدنی آرسنوپیریت، با افزودن اکسی هیدروکسید آهن، هیدروکسیدهای آلومینیوم و کانی‌های طبیعی رس مورد مطالعه قرار گرفت. پس از چهار هفته، با استفاده از عصاره گل اشباع، آزمایش انجام شد. بهترین نتایج از $Al(OH)_3$ و FeOOH به دست آمد. حداکثر ظرفیت جذب آرسنات توسط اکسی هیدروکسید آهن ۷۶ میلی‌گرم در لیتر در pH=۵ بود. در pH>۶ میزان جذب آرسنیک به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافت (۱۶).

آلودگی منابع خاک و آب به آرسنیک در استان‌های زنجان، کردستان، آذربایجان شرقی، مشاهده شده است (۶ و ۲۰). در ۱۳ استان آلودگی آب به آرسنیک گزارش شده است و ۹ استان از ۳۱ استان آلوده به آرسنیک بر روی کمربند آتشفشانی ارومیه–دختر واقع شده‌اند که یک سازند زمین‌شناسی مس پورفیری حاوی فلزات سنگین مخصوصاً آرسنیک است. علاوه بر وجود کانی‌های مختلف حاوی آرسنیک در مناطق مختلف آلوده، فعالیت‌های معدن‌کاوی از دیگر عواملی هستند که فرایند آلوده شدن محیط زیست را تشدید می‌کنند. (۱۴). حداکثر غلظت مجاز آرسنیک کل در خاک‌های کشاورزی در کشورهای انگلستان، آلمان، لهستان، کانادا و استرالیا به‌ترتیب ۲۰، ۴۰، ۳۰، ۲۵ و ۵۰ mg/kg در نظر گرفته شده است (۲۷). به‌منظور کشت و کار در مناطق آلوده به آرسنیک می‌توان از اصلاح کننده‌های آلی یا معدنی و یا از گیاهان و درختان مقاوم به آرسنیک استفاده نمود. تاکنون مقایسه‌ای بین اصلاح‌کننده‌های سیلیسیم، خاک‌آهن معادن داخل کشور و سولفات آهن برای غیر متحرک کردن آرسنیک خاک انجام نگرفته است.

پژوهش حاضر با هدف بررسی و مقایسه کارایی نانوذرات مگنتیت و فروسیلیس، فروسیلیس‌منیزیم، خاک آهن گل گهر، خاک آهن اسفوردی و اصلاح‌کننده سولفات آهن در غیر متحرک کردن آرسنیک در خاک‌های آلوده بـــــه آرسنیک و یافتن مقدار مناسب از

1- Solidification
2- Stabilization

3- Miretzky
4- Lin

جاذب‌های انجام شد.

مواد و روش‌ها

به‌منظور انجام این پژوهش، یک نمونه خاک مرکب از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری از شهرک صنعتی روستای چیر استان زنجان تهیه شد. نمونه خاک در هوای آزاد خشک و پس از گذرانده شدن از الک ۲ میلی‌متری، EC، pH، بافت به روش هیدرومتری، درصد کربن آلی خاک به روش والکلی و بلک (۲۵) درصد کربنات کلسیم معادل با روش کلسیمتری (۲۴) غلظت آرسنیک فراهم با استفاده از اسید کلرید ۰/۱ مولار (۴ و ۲۳) و غلظت آرسنیک معادل کل با اسید نیتریک غلیظ و آب اکسیژنه (۱۳) و با استفاده از پلاسمای جفت شده القایی - طیف‌سنجی نشر اتمی (ICP-OES, Varian Vista-MPX) اندازه‌گیری شدند.

برای افزایش غلظت آرسنیک فراهم خاک به ۲۰ میلی‌گرم در کیلوگرم آرسنیک از نمک آرسنات سدیم ($Na_2HAsO_4.7H_2O$) استفاده شد. نمک آرسنات سدیم در آب مقطر معادل ظرفیت زراعی حل و به نمونه‌های خاک اضافه گردید و به‌خوبی یکنواخت و همگن شد. آزمایش به‌صورت فاکتوریل و در قالب طرح کاملاً تصادفی اجرا شد. نانوذرات مگنتیت از شرکت Ionic Liquids Technologies (IoLiTec) تهیه شد. سایر جاذب‌های آهن‌دار از معادن فروسیلیس ایران، اسفوردی یزد و گل گهر سیرجان تهیه شدند و پس از عبور از الک ۱ میلی‌متر استفاده شدند. تیمارهای آزمایش شامل شش نوع اصلاح‌کننده (نانوذرات مگنتیت، فروسیلیس، فروسیلیس‌منیزیم، خاک آهن گل گهر، خاک آهن اسفوردی و سولفات آهن) و چهار سطح اصلاح‌کننده شامل ۰، ۰/۰۷۵، ۰/۱۵ و ۰/۳ درصد آهن بود، به‌طوری‌که مقدار یکسان آهن برای هر یک از سطوح اصلاح‌کننده‌ها استفاده شد.

بعد از اضافه کردن مقادیر مختلف اصلاح‌کننده به سه کیلوگرم خاک خشک آلوده چندین بار همزده شد تا کاملا یکنواخت شود، خاک‌ها به داخل گلدان‌ها ریخته شد. گلدان‌ها برای رسیدن به تعادل نسبی به مدت دو ماه (هشت چرخه خشک و تر شدن) و در نقطه ۸۰ درصد ظرفیت مزرعه در شرایط گلخانه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. سپس خاک‌های داخل گلدان‌ها در هوای آزاد خشک شدند.

نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4): طبق اطلاعات شرکت تولیدکننده، مورفولوژی نانوذرات مگنتیت به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) کروی تشخیص داده شد و درصد خلوص نانوذرات ۹۸٪، اندازه ذرات بین ۳۰-۲۰ نانومتر، سطح ویژه آن‌ها ۶۰-۴۰ متر مربع در گرم، دارای رنگ قهوه‌ای تیره، جرم ذرات ۰/۸۴ و چگالی آن‌ها بین ۵/۱-۴/۸ گرم در سانتی‌متر مکعب بود (شکل ۱). همچنین طبق اطلاعات شرکت‌های تولید کننده و آزمایش‌های اولیه، فروسیلیس حاوی ۷۲-۷۰ درصد سلیسیم و ۱۸ درصد آهن بود. آلیاژ فروسیلیس منیزیم (Fe-Si-Mg) حاوی ۴۸-۴۳ درصد سلیسیم، ۶/۵-۵ درصد منیزیم و ۳۱ درصد آهن بود. آهن کل خاک آهن اسفوردی یزد ۶۰-۵۹ درصد، خاک گل گهر ۶۵-۶۴ درصد و سولفات آهن آن ۱۸ درصد بود.

بعد از اضافه کردن مقادیر مختلف اصلاح‌کننده به ۳ کیلوگرم خاک آلوده، خاک‌ها به داخل گلدان‌ها ریخته شد. گلدان‌ها برای رسیدن به تعادل نسبی به مدت دو ماه (هشت‌چرخه خشک و تر شدن) و در نقطه ۸۰ درصد ظرفیت مزرعه در شرایط گلخانه نگهداری شدند. سپس خاک‌های داخل گلدان‌ها در هوای آزاد خشک شدند و آرسنیک، آهن، روی و مس فراهم (شکل‌های محلول و تبادلی خاک) با روش اسید کلریدریک ۰/۱ مولار استخراج گردید، طبق روش یک گرم از نمونه‌های خاک با ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ مولار اسیدکلریدیک به مدت ۲ ساعت شیک و سپس از کاغذ صافی عبور داده و در ظروف اسید واش نگه‌داری شد (۲۳ و ۴).



(الف)(a) (ب)(b) (ج)(c)

شکل ۱- الف-تصویر SEM نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4)، ب- تصویر فروسیلیس (Ferrosilicon) و ج- تصویر فروسیلیس منیزیم (FeSiMg)

Figure 1- SEM image of magnetite nanoparticles (Fe3O4), b- image of Ferrosilicon and c- image of ferrosilicon magnesium (FeSiMg)

درصد آهن کل و فراهم در جاذب‌های مورد استفاده در این پژوهش به روش تیزاب سلطانی و DTPA تعیین گردید. برای تعیین آهن کل اصلاح‌کننده‌ها، یک گرم از نمونه‌های جاذب‌ها را با نسبت ۱:۳ اسید نیتریک غلیظ و اسیدکلریدریک غلیظ اضافه گردید و به مدت ۶ ساعت زیر هود روی هیتر در حرارت ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد هضم انجام شد و برای تعیین آهن فراهم اصلاح‌کننده‌ها، به ۱۰ گرم از نمونه‌های جاذب‌ها ۲۰ میلی‌لیتر DTPA اضافه گردید و به مدت دو ساعت روی همزن برقی هم زده شد و پس از ۱۰ دقیقه سانتریفوژ در سرعت ۲۶۰۰ دور در دقیقه شدن نمونه‌ها از کاغذ صافی عبور داده شد. غلظت آرسنیک، آهن، روی و مس با استفاده از دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد و کارایی اصلاح‌کننده‌های مختلف در تثبیت آرسنیک خاک با یکدیگر مقایسه شد.

تجزیه تحلیل آماری داده‌ها توسط نرم‌افزار SPSS (نسخه ۲۲) و مقایسه میانگین داده‌ها با آزمون جند دامنه‌ای دانکن در سطح آماری یک درصد صورت پذیرفت. نمودارها با نرم‌افزار اکسل رسم شدند.

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ بیان شده است. نتایج حاصل از آزمایش‌های خاک نشان داد که خاک مورد مطالعه دارای بافت لومی شنی، آهکی، لب شور، مقدار کربن آلی ۰/۳۳ درصد، کربنات کلسیم معادل ۱۳/۴۵ درصد بود و غلظت آرسنیک استخراج شده با HCl (0.1M) آن قبل از افزایش اصلاح‌کننده‌ها ۲۰ میلی‌گرم در کیلوگرم بود.

اثر ساده انواع و مقادیر جاذب بر غلظت آرسنیک قابل‌جذب خاک

نتایج مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که کاربرد نانوذرات مگنتیت، سولفات آهن، فروسیلیس منیزیم و فروسیلیس، خاک آهن اسفوردی و خاک آهن گل گهر در سطح یک درصد باعث کاهش معنی‌دار غلظت آرسنیک قابل استخراج با اسید کلریدیک ۰/۱ مولار خاک شد.

جدول ۱- ویژگی‌های شیمیایی خاک مورد استفاده
Table 1- Selected chemical properties of soil used

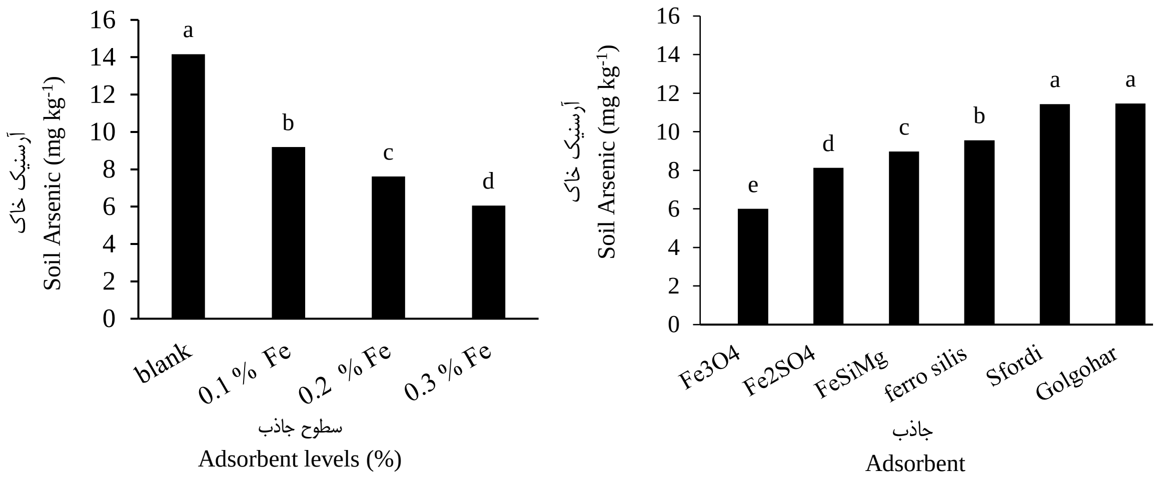
ویژگی Parameter	EC عصاره گل اشباع EC of saturation Paste	pH	سیلت Silt	شن Sand	رس Clay	رطوبت اشباع Saturation moisture
واحد Unit	dS m^{-1}	-	%	%	%	%
مقدار Value	3.5	7.2	30.4	52.5	17.1	40

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس اثرات ساده و متقابل انواع و مقادیر جاذب بر غلظت آرسنیک استخراج با HCL و آهن، روی و مس خاک
Table 2- Analysis of variance results of simple and interactions effects of adsorbent type and amount on soil As and Mn concentration

منابع تغییرات Source of variation	درجه آزادی df	میانگین مربعات MS مس Cu	روی Zn	آهن Fe	آرسنیک As
انواع جاذب Adsorbent type	5	0.041^{ns}	0.676^{ns}	2.021**	52.014**
مقادیر جاذب Adsorbent amount	3	0.074^{ns}	0.036^{ns}	66.593**	222.55**
انواع جاذب × مقادیر جاذب Type × amount	15	0.048^{ns}	0.049^{ns}	0.700*	6.587**
خطای آزمایش Error	48	0.045	0.532	0.306	0.055
ضریب تغییرات (٪) CV (%)	-	22.14	31	10.9	14.9

**، * و به ترتیب در سطح احتمال یک درصد، پنج درصد معنی‌دار و ns غیر معنی‌دار می‌باشد.

ns, ** and *: indicate no significant, significant at 1% and 5% level of probability, respectively.



شکل ۲- تاثیر انواع و مقادیر جاذب‌ها بر غلظت آرسنیک خاک

Figure 2– The effect of types and amounts of adsorbents on soil arsenic concentration

با افزایش سطوح جاذب‌ها، غلظت آرسنیک خاک کاهش یافت. کارایی جاذب‌ها در کاهش غلظت آرسنیک قابل‌جذب در خاک، بدین ترتیب بود: نانوذرات مگنتیت > فروسیلیس > فروسیلیس منیزیم > سولفات آهن > خاک آهن گل گهر و اسفوردی. نانوذرات مگنتیت سطح ویژه بیشتر و قدرت جذب بالاتری داشته و باعث کاهش غلظت آرسنیک شد. نمک سولفات آهن پس از استفاده در خاک آهکی رسوب کرده و ممکن است بخشی از آرسنیک را تثبیت کند، از طرفی در تأمین آهن موردنیاز گیاهان به‌عنوان کود شیمیایی کاربرد دارد. به‌طورکلی ترکیبات حاوی آهن با آرسنیک واکنش نشان داده و آرسنیک را جذب و تثبیت می‌کنند. جاذب‌های آهن‌دار فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم، خاک آهن اسفوردی و گل گهر دارای ذرات میکرو بوده و نسبت به نانوذرات مگنتیت سطح ویژه پایین و جذب کمتری دارند و از این جاذب‌ها می‌توان به دلیل قیمت ارزان در تهیه کودهای شیمیایی حاوی آهن و جاذب‌های در دسترس استفاده نمود. در تمامی انواع جاذب، با افزایش مقدار کاربرد جاذب غلظت آرسنیک قابل‌جذب خاک کاهش یافت (شکل ۲).

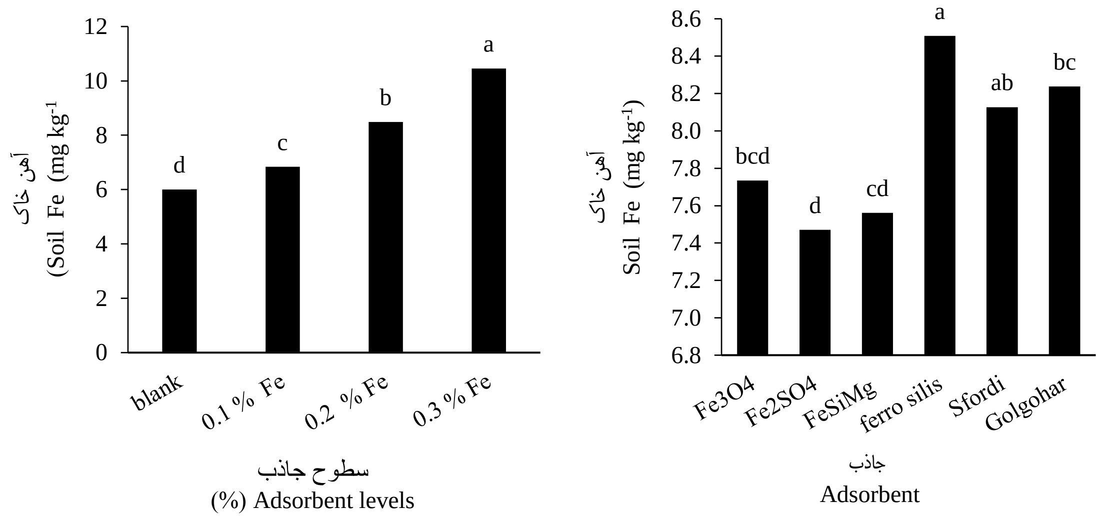
مارتزی و همکاران (۲۳) اظهار نمودند اضافه کردن نمک سولفات آهن (II) به خاک آلوده به آرسنیک برای غیرفعال شدن آرسنیک یک روش مناسب برای اصلاح خاک است (۲۳). کومارک[1] و همکاران (۱۵) گزارش نمودند که اکسیدهای آهن به دلیل ظرفیت جذب بالا پتانسیل خوبی برای تثبیت آرسنیک و دیگر فلزات از خاک‌های آلوده دارند و کاربرد آن‌ها غلظت اجزای متحرک، زیست فراهم و قابل‌دسترس آرسنیک را کاهش می‌دهد (۱۵). شیپلی[2] و همکاران (۳۰) اظهار نمودند که اکسیدها، هیدروکسیدها و اکسی‌هیدروکسیدهای آهن به دلیل جذب قوی، سرعت بالا در جذب و واجذب، پتانسیل زیادی برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده به آرسنیک دارند. آرسنات تمایل شدیدی به برهمکنش با خاک مخصوصاً با اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن دارد. آرسنات از طریق واکنش تبادل لیگاندی با گروه‌های اکسیژن اکسید آهن (مگنتیت)، به شکل پیوندهای تک‌دندانه‌ای- تک‌هسته‌ای در سطوح با بار کم، دودوندانه‌ای- دوهسته‌ای در سطوح با بار متوسط و زیاد و در موارد نادر به شکل سه‌دندانه‌ای- چندهسته‌ای جذب آن می‌شود (۳۰).

اثر ساده انواع و مقادیر جاذب بر غلظت آهن خاک

اثر ساده انواع و مقادیر جاذب بر غلظت آهن خاک در سطح یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۲). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که کاربرد نانوذرات مگنتیت، سولفات آهن، فروسیلیس منیزیم و فروسیلیس، خاک آهن اسفوردی و خاک آهن گل گهر سبب افزایش معنی‌دار غلظت آهن خاک شد و با افزایش مقدار جاذب‌ها، غلظت آهن خاک افزایش یافت (شکل ۳). کارایی جاذب‌ها در افزایش غلظت آهن در خاک، بدین ترتیب بود: فروسیلیس = خاک آهن اسفوردی = خاک آهن گل گهر > نانوذرات مگنتیت > سولفات آهن > فروسیلیس منیزیم. جاذب‌های سولفات آهن، خاک آهن اسفوردی و خاک آهن گل گهر حاوی آهن بوده و در آزادسازی آهن توانایی بالایی داشتند، بنابراین این جاذب‌ها در تأمین آهن گیاهان می‌توانند کاربرد داشته باشد.

1- Komarek

2- Shipley



شکل ۳- اثر انواع و مقادیر جاذب‌ها بر غلظت آهن خاک

Figure 3- The effect of types and amounts of adsorbents on soil iron concentration

اثر ساده انواع و مقادیر جاذب بر غلظت عنصر روی و مس خاک

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر مقادیر و سطوح جاذب بر غلظت روی قابل‌جذب در سطح احتمال پنج درصد معنی‌دار نبود (جدول ۲). مقایسه میانگین داده ها نشان داد که در تمامی انواع جاذب، با افزایش کاربرد جاذب غلظت روی خاک افزایش یافت اما این افزایش معنی‌دار نبود (جدول ۲) در کلیه جاذب‌ها، مقدار جاذب ۰/۲ درصد آهن، درافزایش غلظت روی قابل‌جذب مؤثرتر از سایر مقادیر جاذب‌ها بود. همچنین نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر انواع و مقادیر جاذب بر غلظت مس قابل‌جذب در خاک معنی‌دار نبود (جدول ۲). نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر متقابل انواع و مقادیر جاذب بر غلظت قابل استخراج با اسید کلریدیک ۰/۱ مولار خاک در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار نبود (جدول ۲). بیشترین غلظت روی خاک در مقایسه با تیمار شاهد با کاربرد مقدار ۰/۲ درصد آهن در خاک‌های تیمار شده با سولفات آهن ۱/۱۸۲ میلی‌گرم در کیلوگرم بود. کومارک و همکاران (۱۳) نشان داد که مصرف سولفات آهن باعث آزادسازی روی، مس، منگنز و کادمیوم خاک شد (۱۳). شفاعی و همکاران (۲۸) نشان دادند که مصرف دو درصد نانوذرات میکرو و نانو اکسید آهن باعث افزایش غلظت محلول روی، نیکل و سرب خاک آهکی شد (۲۸).

اثر متقابل انواع و مقادیر جاذب بر غلظت آرسنیک قابل‌جذب خاک

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر متقابل انواع و مقادیر جاذب بر غلظت آرسنیک قابل استخراج با اسید کلریدیک ۰/۱ مولار خاک در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۲. کمترین غلظت آرسنیک خاک در مقایسه با تیمار شاهد در سطح ۰/۳ درصد آهن تیمار شده با نانوذره مگنتیت ۶/۰۵ میلی‌گرم در کیلوگرم بود و بیشترین غلظت آرسنیک در خاک در مقایسه با تیمار شاهد در سطح ۰/۱ درصد آهن تیمار شده با خاک آهن گل گهر ۷/۹۵ میلی‌گرم در کیلوگرم بود (جدول ۳). کومارک[1] و همکاران (۱۵) گزارش نمودند که اکسیدهای آهن به دلیل ظرفیت جذب بالا پتانسیل خوبی برای تثبیت آرسنیک و دیگر فلزات از خاک‌های آلوده دارند و کاربرد آن‌ها غلظت اجزای متحرک، زیست فراهم و قابل‌دسترس آرسنیک را کاهش می‌دهد. کمترین غلظت آرسنیک قابل‌جذب در خاک مربوط به مقدار معادل ۰/۳ درصد نانوذرات مگنتیت و بیشترین غلظت آن مربوط به تیمار شاهد (بدون کاربرد جاذب) بود. بررسی‌های صورت گرفته نشان داده‌اند که جذب آرسنات بر اجزای خاک، مثل اکسیدها و هیدروکسیدها و اکسی هیدوکسیدهای آهن و آلومینیم از طریق مکانیسم تبادل لیگاندی و در اثر تشکیل کمپلکس درون کره‌ای می‌باشد (۲۹). مانینگ[2] و همکاران (۱۹) دریافتند که آرسنات با دو گروه ساده هیدروکسیل (OH) جایگزین شده و کمپلکس‌های دو هسته‌ای Fe_O_AsO(OH) را تشکیل می‌دهد. مطالعات آزمایشگاهی با دستگاه‌های EXAFS[3] و FTIR[4] شواهد مستقیمی از تشکیل کمپلکس‌های درون کره‌ای آرسنات و آرسنیت با اکسیدهای آهن ارائه شده است (۳۳).

1- Komarek
2- Manning
3- Extended x-rey adsorption fine structure
4- Fourier trans form infrared spectroscopy

جدول ۳- مقایسه میانگین اثر متقابل انواع و مقادیر جاذب بر غلظت آرسنیک و آهن خاک (میلی‌گرم بر کیلوگرم)

Table 3- Comparison of the average interaction of type and amount of adsorbent on soil arsenic and iron concentrations ($mg.kg^{-1}$)

نوع جاذب Adsorbant	سطح Level	آهن Fe	آرسنیک As
%		................................($mg.kg^{-1}$)	....
Control	0	6.00 i	14.17 a
Fe3O4	0.1	7.16 gh	5.11 j
	0.2	8.18 efg	2.11 l
	0.3	9.60 cd	1.915 m
Fe2So4	0.1	6.20 hi	8.15 g
	0.2	7.52 fg	6.48 i
	0.3	10.16 bc	3.69 k
Magnesium Ferrosill	0.1	6.10 i	9.05 f
	0.2	8.10 efg	7.54 h
	0.3	10.45 abc	5.11 j
Ferro sillis	0.1	7.39 g	9.737 de
	0.2	9.87 bc	8.19 g
	0.3	10.77 ab	6.13 i
Sfordi	0.1	7.36 g	11.52 b
	0.2	8.47 ef	10.13 d
	0.3	10.67 ab	9.90 de
	0.1	7.16 gh	9.56 e
Golgohar	0.2	8.70 de	8.54 g
	0.3	11.09 a	7.35 h

میانگین‌های با حروف مشابه در هر ستون از نظر آماری تفاوت معنی‌داری ندارند.

Means with the same letter are not significantly different from each other.

وانگ[1] و همکاران (۳۲) با استفاده از به کار بردن تکنیک‌های EXAFS[2] و TEM[3] نشان دادند که آرسنات قادر به وارد شدن به ساختار نانوذرات مگنتیت و تشکیل کمپلکس‌های درون‌کره‌ای با آن می‌باشد (۳۲). زانگ[4] و همکاران (۳۸) نیز با استفاده از تکنیک EXAFS[5] نشان دادند که آرسنات عمدتاً در اثر تشکیل کمپلکس‌های درون‌کره‌ای تک‌هسته‌ای و دو هسته‌ای جذب سطح نانوذرات مگنتیت شد (۳۸). مکانیسم غیراختصاصی (الکترواستاتیکی) آرسنات بر سطح اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن به مقادیر pH زیر نقطه صفر بار الکتریکی (ZPC) سطح جاذب محدود می‌گردد که نیروی الکترواستاتیک بین بار مثبت سطح جاذب و بار منفی اکسی آنیون آرسنات جذب را ممکن می‌کند (۵)، اما مکانیسم اصلی جذب آرسنات بر سطح اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، تشکیل کمپلکس‌های درون‌کره‌ای می‌باشد. آرسنات از طریق واکنش تبادل لیگاندی با گروهای OH سطح، به شکل پیوندهای تک دندانه‌ای- تک‌هسته‌ای در سطوح با بار کم، دودندانه‌ای-دو هسته‌ای در سطوح با بار متوسط و زیاد و در موارد نادر به شکل سه‌دندانه‌ای- چندهسته‌ای جذب اکسیدهای آهن می‌شود (۱۹).

فندورف[6] و همکاران (۹) در بررسی مکانیسم جذب آرسنات و کرومات بر سطح گوتیت با استفاده از EXAFS مشاهده کردند که سه نوع کمپلکس شدن در سطح گوتیت وجود دارد: کمپلکس تک‌دندانه‌ای، کمپلکس دودندانه-تک‌هسته‌ای و کمپلکس دودندانه-دوهسته‌ای که در حالت کم بودن پوشش سطح، کمپلکس تک‌دندانه‌ای غالب بوده ولی در حالت زیاد بودن پوشش سطح کمپلکس دودندانه‌ای غالب است (۹). تحقیقات گراسل و اسپارکس[7] (۱۰) نشان داد که ثابت سرعت جذب آرسنات بر سطح گوتیت بسیار بیشتر از ثابت سرعت واجذب آن است. آنان اظهار کردند که آرسنات به‌صورت اختصاصی و از طریق تشکیل کمپلکس درون‌کره‌ای دودندانه جذب گوتیت می‌شود (۱۰). استفاده از هیدروکسید آهن به

1- Wang
2- Extended x-rey adsorption fine structure
3- Trasmission electron microscopy
4- Zhang
5- Extended x-rey adsorption fine structure
6- Fendorf
7- Grossl & Sparks

عنوان اصلاح‌کننده باعث کاهش معنی‌دار آرسنیک آزادشـده در تمـام خاک‌ها شد. با افزایش سـطح کـاربرد هیدروکسـید آهـن در محـدوده سطوح استفاده شده، کاهش در آزادسازی آرسنیک تشدید شد (۲۰).

اثر متقابل انواع و مقادیر جاذب بر غلظت آهن خاک

نتایج تجزیه واریانس داده‌هـا نشـان داد کـه اثـر متقابـل انـواع و مقادیر جاذب بر غلظت آهن فراهم خاک در سطح احتمال یک درصـد معنی‌دار بود (جدول ۲). مقایسـه میـانگین داده هـا نشـان داد کـه در تمامی انواع جـاذب، بـا افـزایش کـاربرد مقـدار جـاذب غلظـت آهـن قابل‌جذب خاک افزایش یافت (جدول ۳). بیشترین غلظت آهن خـاک در مقایسه با تیمار شاهد در مقدار ۰/۳ درصد آهـن خـاک‌هـای تیمـار شده با خاک آهن گل گهر بـه ۱۱/۰۹ میلـی‌گـرم در کیلـوگرم بـود و کمترین غلظت آهن خاک در تیمار شاهد (۶ میلـی‌گـرم در کیلـوگرم) مشاهده شد. آهن موجود در اصلاح‌کننده‌ها به‌تدریج در خاک آزاد شده و باعث افزایش غلظت قابل‌جذب خاک شده‌اند. عبـدالهی و همکـاران (۱) نشان دادند مصرف نانو ذرات اکسید روی به مقدار ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک باعث بیشترین افزایش غلظت روی قابل استخراج با DTPA خاک شد و نسبت به مصرف سولفات روی غلظت روی خاک را بیشتر افزایش داد (۱).

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد همه جاذب‌های حاوی آهن باعث کاهش غلظـت آرسنیک قابل استخراج با اسید کلریدیک ۰/۱ مولار خاک شـدند. بـه ترتیب نانوذرات مگنتیت > سـولفات آهـن > فروسـیلیس منیـزیم > فروسیلیس > خاک آهن اسفوردی و گل گهـر باعـث کـاهش بیشـتر غلظت آرسنیک قابل استخراج بـا اسـید کلریـدیک ۰/۱ مـولار خـاک شدند. سـطح ۰/۳ درصـد اصـلاح کننـده بیشـترین کـاهش غلظـت آرسنیک قابل استخراج با اسید کلریدیک ۰/۱ مـولار خـاک را نشـان داد. کمترین غلظت آرسنیک قابل‌جذب در خاک مربوط به مقـدار ۰/۳ درصد نانوذرات مگنتیت و بیشترین آن مربوط به تیمار شـاهد (بـدون کاربرد اصلاح کننده) بود. افزایش اصلاح‌کننده‌ها باعث افزایش غلظت آهن قابل استخراج با اسید کلریدیک ۰/۱ مولار خاک شـد، بیشـترین غلظت آهن در تیمار ۰/۳ درصد فروسیلیس، خـاک آهـن گـل گهـر و اسفوردی مشاهده شد. افزایش اصلاح‌کننده‌هـا باعـث افـزایش نـاچیز غلظت قابل استخراج با اسید کلریـدیک ۰/۱ مـولار روی خـاک شـد، بیشترین غلظت روی در تیمار ۰/۳ درصد فروسیلیس، خاک آهن گـل گهر و اسفوردی مشاهده شد. افزایش اصلاح‌کننده‌هـا باعـث کـاهش ناچیز غلظت مس خاک شد، که از نظر آماری معنـی‌دار نبـود. در بـین اصلاح‌کننده‌های مورد استفاده، نانوذرات مگنتیت کـارایی بیشـتری در تثبیت شیمیایی آرسنیک خاک نشان داد. سـایر اصـلاح‌کننـده‌هـا نیـز توانستند بخشی از آرسنیک خاک را تثبیت کنند. نانوذرات مگنتیت بـا توجه به سـطح ویـژه و بـار سـطحی بـالا، بیشـترین تـأثیر در حـذف آرسنیک خاک نشان داد اما از نظر آمـاری کـاهش غلظـت آرسـنیک توسط مگنتیت، سولفات آهن و فروسیلیس منیزیم در یک گروه آماری قرار داشت و با توجه به قیمت مناسب و دردسترس بودن این اصـلاح کننده‌های معدنی، سولفات آهن و فروسـیلیس منیـزیم بـرای تثبیـت آرسنیک خاک پیشنهاد می‌شوند. درسطوح ۰/۳ درصد خاک گل گهر و اسفوردی هم توانستند غلظت آرسنیک را بـیش از ۵۰ درصـد کـاهش دهند و برای تثبیت آرسنیک خاک آلوده پیشنهاد می‌شوند. خاک آهـن گل گهر و اسفوردی و فروسیلس منیزیم باعـث بیشـترین افـزایش در غلظت آهن خاک شدند و در یک گروه آماری قرار داشتند. با توجه بـه غلظت سایر عناصر خاک و قیمت اصلاح کننده‌ها، سـطح ۰/۲ درصـد سولفات آهن و فروسیلیس منیزیم برای تثبیت آرسـنیک خـاک آلـوده کشور پیشنهاد می‌شوند.

منابع

1. Abdollahi A., Norouzi Masir M.,Taghavi M., and Moezzi A. 2019. Effect of zinc oxide nanoparticles on zinc chemical forms in soil solution phase and its correlation withconcentration and uptake of zinc in wheat. Applied Soil Research 7(4):35-46. (In Persian)
2. Adriano D.C. 2001. Arsenic. In Trace elements in terrestrial environments (pp. 219-261). Springer, New York, NY.
3. Agrafioti E., Kalderis D., and Diamadopoulos E. 2014. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. Journal of Environmental Management 133: 309-314.
4. Ali S. S., Begum M., Rashid M.H., and Huq S.I. 2016. Arsenic mobility in saline soil and its impact on plant growth. Bangladesh Journal of Scientific Research 29(2):153-161.
5. Arai Y., and Sparks D.L. 2002. Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminium oxide-water interface. Soil Science 167: 303-314.
6. Babaakbari Sari M., Farahbakhsh M., Savaghebi G.R., and Najafi N. 2014. Investigation of arsenic concentration in some of the calcareous soils of Ghorveh and arsenic uptake by maize, wheat and rapeseed in a natural contaminated soil. Water and Soil Science 23(4): 1-16. (In Persian with English abstract)

7. Carabante I., Grahn M., Holmgren A., Kumpiene J., and Hedlund J. 2009. Adsorption of As (V) on iron oxide nanoparticle films studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 346(1-3): 106-113.
8. Chang Y.C., and Chen D.H. 2005. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of Cu (II) ions. Journal of Colloid and Interface 283(2): 446-451.
9. Fendorf S., Nico P.S., Kocar B.D., Masue Y., and Tufano K.J. 2010. Arsenic chemistry in soils and sediments. Developments in Soil Science 34: 357-378.
10. Grossl P.R., and Sparks D.L. 1995. Evaluation of contaminant ion adsorption/ desorption on goethite using pressure-jump relaxation kinetics. Geoderma 67:87-101.
11. Gulz P.A., Gupta S.K., and Schulin R. 2005. Arsenic accumulation of common Plants from contaminated soils. Plant and Soil 272: 337-347.
12. Hartley W., Edwards R., and Lepp N.W. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. Environmental Pollution 131: 495-504.
13. Hudson Edwards K.A., Houghton S.L., and Osborn A. 2004. Extraction and analysis of arsenic in soil and sediments. Tends in Analytical Chemistry 23: 745-752.
14. Khadem M.I.N., and Golchin A. 2019. Risk Assessment of Contamination of the Country's Soil and Water Resources with Arsenic. Iranian Journal of Soil and Water Research 50(7): 1595-1617. (In Persian with English abstract)
15. Komarek M., Vanek A., and Ettler V. 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides- a review. Environmental Pollution 172: 9-22.
16. Lin Z., and Puls R.W. 2003. Potential indicators for the assessments of arsenic attenuation in the subsurface. Advance Environmental Research 7: 825–834.
17. Lo M.C.I., Hu J., and Chen G. 2009. Iron-based magnetic nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating and metal-finishing wastewater, p 213.
18. Mahimairaja S., Bolan N.S., Adriano D.C., and Robinson B. 2005. Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings. Advances in Agronomy, 86:1-82.
19. Manning B.A., Hunt M., Amrhein C., and Yarmoff J. 2002. Arsenic (V) Reactions with zerovalent iron corrosion products. Environmental Science and Technology 36: 54-61.
20. Marzi M., Towfighi H., Farahbakhsh M., and Shahbazi K. 2020. Arsenic Mapping in the East Azarbaijan Province and the Feasibility Study of Decreasing Arsenic Release (A Case Study of Hashtrood). Iranian Journal of Soil and Water Research 51(8): 2101-2110. (In Persian with English abstract)
21. Matera V. 2001. Arsenic behavior in contaminated soils: mobility and speciation. Heavey Metals Release in Soils 207-235.
22. Matschullat J. 2000. Arsenic in the geosphere—a review. Science of the Total Environment 249(1-3): 297-312.
23. Miretzky P., and Cirelli A.F. 2010. Remediation of arsenic-contaminated soils by iron amendments: a review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 40(2): 93-115.
24. Nelson R.E. 1982. Carbonate and gypsum, P 181-196. In: Page, A.L. (Ed.). Methods of Soil Analysis. Part 2. 2nd ed. Chemical and microbiological properties. Agron. Monogr. 9. SSSA and ASA, Madison, WI.
25. Page A.L., Miller R.H., and Keeney D.R. 1982. Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical microbiological properties. American Society of Agronomy, Inc, Soil Science of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
26. Prasad M., and Saxena S. 2004. Sorption mechanism of some divalent metal ions onto low-cost mineral adsorbent. Industrial and Engineering Chemistry Research 43(6): 633-640.
27. Sadr S., Afyuni M., and Fathian Por N. 2010. Spatial variability of arsenic under different land use in Isfahan region. Journal of Water and Soil Science 13(50): 65-75. (In Farsi)
28. Shafai S.H., Fotovat A., and Khorasani R. 2012. Effect of nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) on heavy metals availability in a calcareous soil. Journal of Water and Soil 26(3): 586-596
29. Sherman D.M., and Randall S.R. 2003. Surface complexation of arsenic (V) to iron (III) (hydr) oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. Geochim Cosmochim Acta 67: 4223-4230.
30. Shipley H.J., Engates K.E., and Guettner A.M. 2011. Study of iron oxide nanoparticles in soil for remediation of arsenic. Nanoparticles Research 13: 2387-2397.
31. Shipley H.J., Yean S., Kan A.T., and Tomson M.B. 2009. Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles: effect of particle concentration, pH, ionic strength, and temperature, Journal of Environmental Topical Chemical, 28(3): 509–515.
32. Wang Y., Morin G., Ona-Nguema G., Juillot F., Calas G., and Brown G.E. 2011. Distinctive arsenic (V) trapping modes by magnetite nanoparticles induced by different sorption processes. Environmental Science and Technology 45: 7258-7266.
33. Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., and Davis J.A. 1993. Surface chemistry of ferrihydrite, part 1. EXAFS studies of the geometry of co precipitated and adsorbed arsenate. Geochimica et Cosmochimica Acta 57: 2251-

2269.

34. Wenzel W.W., Kirchbaumer N., Prohaska T., Stingeder G., Lombi E., and Adriano D.C. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. Analytica Chimica Acta 436: 309-323.
35. Yean S., Cong L., Yavuz C.T., Mayo J.T., Yu W.W., Kan A.T., Calvin V.L., and Tomson M.B. 2005. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. Journal of Materials Research 20: 3255-3264.
36. Yuan C., and Lien H.L. 2006. Removal of arsenate from aqueous solution using nanoscale iron particles. Water Quality Research Journal 41(2): 210-215.
37. Zhang M., Pan G., Zhao D., and He G. 2011. XAFS study of starch-stabilized magnetite nanoparticles and surface speciation of arsenate. Environmental Pollution 159: 3509-3514.

Journal of Water and Soil
Vol. 34, No. 6, Jan.-Feb. 2021, p. 1231-1242

نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۴، شماره ۶، بهمن – اسفند ۱۳۹۹، ص. ۱۲۴۲-۱۲۳۱

Effect of Magnetite Nanoparticles and Some Iron-Containing Compounds on the Availability of Arsenic, Iron, Zinc and Copper in Soil

Sh. Hasani[1]- M. Babaakbari Sari[2*]- M.R. Neyestani[3]- M.A. Delavar[4]

Received: 02-09-2019
Accepted: 12-12-2020

Introduction: High concentrations of As in contaminated soils represent a potential risk for groundwater sources and threat the food chain. It has been found that the iron-containing compounds used in remediation of As contaminated soils have distinct effects on the solubility of As and can be used as adsorbents for As removal from aqueous and soil solutions. The objectives of this study were to determine As stabilization in soil, with iron-containing compounds and also to compare the fixation of magnetite nanoparticles, ferrous sulfate, ferrosilicon, magnesium ferrosilicon and iron oxide in fixation of arsenic in contaminated soils.

Materials and Methods: A factorial experiment was conducted using a completely randomized design with three replications. The experimental factors were the amendment types and levels. The modifiers used were magnetite nanoparticles, ferrous sulfate, ferrosilicon, magnesium ferrosilicon, Sfordi, and Golgohar iron soil containing 0, 0.1, 0.2 and 0.3% iron. The soil was artificially contaminated with As (20 mg/kg) using $Na_2HAsO_4.7H_2O$ salt and incubated for 1 month. At the end of incubation time, the modifiers were added to the As contaminated soils and after 3 months, the available fractions of arsenic, iron, zinc and copper were extracted using 0.1 M HCl and measured with ICP.

Results: The results showed that the type and the amount of the modifiers had a significant effect on the available fraction of arsenic and iron in soil (extractable fraction with 0.1 M hydrochloric acid). The available fraction was reduced due to the addition of all modifiers: Magnetite nanoparticles > iron sulfate > magnesium ferrosilicon > ferrosilicon > Esfordi iron soil and Golgohar iron soil, respectively. The highest decrease in the concentration of available arsenic occurred in the soils treated with 0.3% of modifier. Application of 0.3% levels of magnetite nanoparticles, iron sulfate, ferrosilicon, ferrosilicon magnesium, Golgohar iron soil and Esfordi iron soil stabilized 91, 63, 57, 32 and 48% of arsenic extractable with 0.1 M HCl, respectively. Application of 0.3% of magnetite nanoparticles reduced available arsenic more than other adsorbents. Among the studied modifiers, magnetite nanoparticles showed more efficiency in chemical stabilization of arsenic in soil. The application of magnetite nanoparticles increased the Fe available fraction in soil. Golgohar iron soil, ferrosilicon, Esfordi iron soil, magnesium ferrosilicon, ferrous sulfate and Magnetite nanoparticles, increased the iron extractable with 0.1 M HCl of the soil, respectively. The highest Fe concentrations were observed in 0.3% of Gol Gohar soil, ferrosilicon, Esfordi soil and ferrosilicon. Increasing the modifiers decreased soil copper extractable with 0.1 M hydrochloric acid concentration and increased soil zinc extractable with 0.1 M hydrochloric acid concentration, which was not statistically significant.

Conclusion: Application of magnetite nanoparticles reduced arsenic concentration more than other adsorbents and showed more efficiency in chemical stabilization of soil arsenic. Other modifiers have also been able to stabilize the arsenic in the soil, suggesting the possibility of using iron-containing modifiers in arsenic-contaminated soils. The use of modifiers increased the iron concentration in the soil. Due to their reasonable price and availability, iron sulfate and magnesium ferrosilicon are recommended for soil arsenic stabilization. At 0.3% soil level, Gol Gohar and Esfordi iron soil were able to reduce 32% and 48% the arsenic concentration,

---

1, 2 and 4- M.Sc. Graduate Student, Assistant Professor and Associate Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran, Respectively.
(*- Corresponding Authors Email: babaakbari@znu.ac.ir)
3- Ph.D. Student, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Zanjan University, Zanjan, Iran
DOI: 10.22067/jsw.2020.14866.0

respectively and are recommended for arsenic stabilization in contaminated soil. Golgohar, ferrosilicon, Esfordi and magnesium iron soils caused the highest increase in soil iron concentration. Due to the concentration of other soil elements and the price of modifiers, the level of 0.2% of iron sulfate, Gol Gohar and Esfordi iron soil, ferrosilicon and magnesium ferrosilicon is recommended for stabilization of arsenic in contaminated soil.

Keywords: Chemical fixation, Iron sulfate, Heavy metals, Golghohar, Esfordi